بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر تبلور و شفّافیّت شیشه- سرامیک نانوبلور میکای لیتیُمی*

وجیهه خانی [۱] پروین علیزاده[۲]

چکیده

در این پژوهش، تهیه‌ی شیشه- سرامیک نانوبلور و شفّاف میکای لیتیّمی به‌روش ذوب و ریخته‌گری بررسی شد. تأثیر دما و زمان بر روی فازهای بلورین، ریزساختار و میزان شفّافیّت شیشه- سرامیک مطالعه و بررسی شد. به‌منظور دست‌یابی به ریزساختاری یکنواخت و نانوبلور، تعیین شرایط بهینه در مرحله‌ی تبلور ضروری بود. دما و زمان بهینه برای تبلور به‌ترتیب برابر با ℃ ۶۵۰ و ۱۵ ساعت به‌دست آمد. فازهای موجود در شیشه- سرامیک‌ها به‌کمک پراش پرتوی ایکس (XRD) و ریزساختار آن‌ها به‌وسیله‌ی میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان دادند که توزیع یکنواخت نانوبلورهای لیتیم- میکا به‌اندازه‌ی کم‌تر از ۳۰ نانومتر در زمینه‌ی شیشه، باعث کسب ترکیبی از خواص مناسب در نمونه می‌شود.

واژه‌های کلیدی شیشه- سرامیک، میکای لیتیّمی، شفّافیّت، نانوبلور.

Influence of Heat Treatment on Crystallization and Transparency of Glass-Ceramics Containing Lithium-Mica Nanocrystals

V. Khani P. Alizadeh

Abstract

In this study, the preparation of transparent glass-ceramics with lithium-mica nanocrystals by melting-quenching method was investigated. The effect of heat treatment time and temperature on the crystalline phases, microstructure and transparency of the samples were studied. In order to obtain a fine microstructure, an optimum condition for heat treatment has been found to be very important in controlling the crystallization process. The optimum condition of crystallization process was obtained by heating at 655˚C for 15 hours. The crystallization process of glasses was investigated by DTA, XRD and SEM techniques. Transparent glass-ceramics in which a large amount of lithium-mica with the particle size of less than 50 nm was separated, was prepared using the optimum conditions of heat treatment.

Key Words Glass-ceramic, Lithium-mica, Transparency, Nanocrystal

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱/۳۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۱۱/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱)دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

(۲) نویسنده‌ی مسوول: دانشیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه

فنّاوری مدرن امروزی نیازمند مواد جدیدی با کارایی زیاد می‌باشد. مواد پیشرفته در عصر جدید نقش مهمی در بهبود کیفیّت عمومی زندگی بشر ایفا می‌کنند. شیشه- سرامیک‌ها در بین تمامی مواد جدید، گروهی از این مواد هستند که زمینه‌ی جدید و مستقلی را در علم مواد فراهم آورده‌اند. در این گروه از مواد، امکان کسب ترکیبی از خواص ویژه از سرامیک‌های معمول تف‌جوشی شده و شیشه‌ها وجود دارد. به‌این ترتیب، امکان به‌دست آمدن خواص جدید و ناشناخته‌ای که تاکنون در شیشه‌ها، سرامیک‌ها و یا حتی فلزات و مواد پلی‌مری آلی مشاهده نشده است، وجود دارد.

مواد نانوساختار از دیدگاه علمی و کاربردهای آن بسیار مورد توجّه هستند. فرایند تبلور یکی از روش‌های مؤثر در ساخت شیشه‌های نانوساختار می‌باشد. شیشه- سرامیک‌هایی با بلورهای کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر را نانوبلور می‌نامند. از طرفی، شیشه- سرامیک‌ها هنگامی شفاف می‌شوند که بلورهای آن‌ها به‌اندازه‌ی کافی کوچک باشند، یعنی کوچک‌تر از طول موج نور برخوردی به آن‌ها و یا این‌که، تفاوت بین ضریب‌های شکست فاز بلوری و فاز شیشه‌ی زمینه ناچیز باشد [1]. شیشه- سرامیک‌های شفاف شامل نانوبلورها را می‌توان با جوانه‌زنی و رشد کنترل شده‌ی شیشه‌ها به‌دست آورد [2].

گروهی از شیشه- سرامیک‌های شفاف به‌دلیل ضریب انبساط حرارتی نزدیک به صفر، پایداری شیمیایی مناسب و خواص مکانیکی خوب، مورد توجه هستند. این مواد شامل بلورهای ß-کوارتز در شیشه‌های دستگاه Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 می‌باشند. این گروه از مواد به‌دلیل مقاومت بالا به شوک حرارتی، در ساخت پنجره‌های امنیتی، درهای ضد آتش و اجاق‌گازهای الکتریکی به‌کار می‌روند [3]. در کاربردهای اُپتیکی که دقّت ابعادی در آن‌ها بسیار مهم است مانند آینه‌ی تلسکوپ و ژیروسکوپ، نیز از این دسته از شیشه- سرامیک‌ها استفاده می‌شود [4]. خانواده‌ی دیگری از شیشه- سرامیک‌های شفاف مانند شیشه- سرامیک‌های اِسپینل، مولایت، فورستریت و گانیت که با فلزات واسطه همراه شده‌اند، در لیزرهای فروسرخ، تقویت کننده‌ی امواج، سلول‌های خورشیدی و نمایش‌گرهای بلور مایع (LCD's) کاربرد دارند [1,5,6]. شیشه- سرامیک‌های با ضریب اُپتیک غیر خطی و خواص الکتریکی مناسب، در کاربردهای الکترواُپتیک استفاده می‌شوند [7]. یکی از ویژگی‌های مهم این شیشه- سرامیک‌ها، شاخص الکترواُپتیک یا ضریب اُپتیکی غیرخطی آن‌ها است که با پدیده‌ی الکترواُپتیک کِر نشان داده می‌شود. پدیده‌ی کِر عبارتست از تغییر ضریب شکست ماده با اعمال میدان الکتریکی. ضریب کِر برای بهترین شیشه‌ها حدود $10^{-14}\ \frac{M}{V^2}$ است. تبلور شیشه‌ها می‌تواند باعث افزایش ضریب کِر شده و آن را به‌طور متوسط تا $10^{-12}\ \frac{M}{V^2}$ افزایش دهد. تحقیقات ثابت کرده‌اند که ضریب کِر به‌میزان فاز بلورین بستگی دارد و با بالا رفتن درصد حجمی فاز بلورین افزایش می‌یابد.

شیشه‌های حاوی بلورهای الکترواُپتیک مانند $LiNbO_3$، بالاترین ضریب کِر را در میان شیشه سرامیک‌ها دارند. بلورهای گروه ABO_3 مانند $LiTaO_3$، $BaTiO_3$، $(Li,K,Na)NbO_3$، مواد فروالکتریکی هستند که می‌توانند در شیشه‌های اکسیدی (سیلیسی، ژرماناتی و مانند آن) بلورینه شوند. این شیشه- سرامیک‌ها به‌دلیل ضریب اُپتیکی غیرخطی و شفّافیّت بالا، در نواحی مرئی و فروسرخ در پیزوالکتریک‌ها، مجموعه‌های هدایت هواپیما و موج‌بَرها در رسانه‌ها استفاده می‌شوند (۸ و ۹). شیشه- سرامیک‌هایی که پایه‌ی آن‌ها فلورایدها و اکسی‌فلورایدها هستند، میزبان مناسبی برای یون‌های خاکی کم‌یاب می‌باشند. وجود خواص نورتابی مناسب در این شیشه- سرامیک‌ها، آن‌ها را برای کاربرد در مواد لیزر، تقویت کننده‌ی امواج و دیودهای نشر نور مناسب

می‌سازد [10].

مزیت‌های شیشه- سرامیک‌های شفّاف نسبت به شیشه‌ها و تک‌بلورها، آن‌ها را به‌عنوان مواد اُپتیکی جدید مطرح کرده‌اند. خواص نوری شیشه- سرامیک‌ها شبیه به تک‌بلورها می‌باشند، امّا به‌دلیل قیمت تولید پایین، سهولت ساخت قطعات بزرگ به‌شکل‌های مختلف و نیز، امکان استفاده از غلظت‌های بالای دوپنت، شیشه- سرامیک‌ها از تک‌بلورها بهترند [7].

از آن‌جا که گاهی نیاز است تا در ساخت تجهیزات اُپتیکی قطعات برش خورده و به قطعات دیگر متّصل شوند، خواص مکانیکی و حرارتی مواد اهمیت پیدا می‌کند. شیشه- سرامیک‌های پایه میکا در میان سرامیک‌ها، با داشتن قابلیّت ماشین‌کاری، خواص منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی و بیولوژیکی، شناخته شده‌اند. شیشه- سرامیک‌های میکا حاوی بلورهای فلوئوروفلوگوپیت نیز می‌توانند با یون‌های اُپتیکی همراه شده و به‌این ترتیب، خواص نورتابی داشته باشند. بنابراین، اگر شیشه- سرامیک‌های میکا به‌صورت شفّاف تولید شوند، افزون بر قابلیّت ماشین‌کاری، قابلیّت کاربرد در زمینه‌های اُپتیکی مانند لیزر، دیودهای نشر نور و موج‌بَرها را نیز خواهند داشت. امکان ساخت شیشه- سرامیک شفّاف میکا توسط گروهی از پژوهش‌گران مطالعه شده است [11-13]. تاروتا خواص نوری شیشه- سرامیک‌های میکای همراه شده با یون‌های اروپیم، [14]، و سریم، [15]، را بررسی کرده است.

هدف از انجام این پژوهش، تهیه‌ی شیشه- سرامیک میکای لیثیُمی شفاف و بررسی آن از نظر ریزساختاری، آنالیز فازی و میزان شفّافیّت بوده است.

روش آزمایش

ترکیب شیمیایی شیشه‌ی مورد استفاده در این تحقیق حاوی ۹۴/۹ درصد وزنی $Li_{1.5}Mg_3AlSi_{4.5}O_{13.25}F_2$ و ۵/۱ درصد وزنی MgF_2 بود، و این ترکیب از مرجع شماره‌ی ۱۳ انتخاب شد.

مواد اولیّه برای تهیه‌ی شیشه پایه فلوئور-میکا در این پژوهش عبارت بودند از سیلیس همدان با خلوص بیش از ۹۹ درصد، Al_2O_3 (Merck Number۱۰۹۵)، $Mg(OH)_2$ (Merck Number ۵۸۷۰)، MgF_2 (۵۲٦۲٦ Loba Chemie) و Li_2CO_3 (Merck Number ۵٦۸۰). این ترکیب‌ها دارای درجه‌ی خلوص بالا بودند و از شرکت مِرک خریداری شدند.

مواد اولیّه پس از توزین به‌وسیله‌ی ترازوی یک کفه‌ای دیجیتال سارتُریوس ساخت آلمان با دقّت ۰/۰۱ گرم، در آسیای لرزان با گلوله‌های آلومینایی کاملاً مخلوط و همگن شدند. سپس مخلوط همگن شیشه پس از کلسینه شدن در دمای ۹۰۰ °C به‌مدّت یک ساعت، درون بوته‌ی آلومینایی با اعمال فشار متراکم شد و پس از آن، در کوره‌ی الکتریکی در دمای ۱٤۵۰ °C بدون محیط محافظ ذوب شد. زمان نگه‌داری مذاب شیشه در دمای ذوب، حداکثر ۳۰ دقیقه بود. سپس مذاب حاصل درون قالب فولادی زنگ‌نزن ریخته‌گری شد. شیشه‌های ریخته‌گری شده در کوره و در دمای شیشه‌ای شدن (T_g) به‌مدّت ۲ ساعت تاب‌کاری شدند. برای تعیین دمای تبلور و تغییرات وزنی، از دستگاه تحلیل حرارتی هم‌زمان (PERKIN Elmer TG/DTA) با ماده‌ی مرجع α-آلومینا و سرعت گرمایش ۱۰ °C/min استفاده شد. قطعات شیشه‌ای شکل داده شده در قالب، در کوره‌ی الکتریکی مجهز به المان‌های حرارتی کاربید سیلیسیُم حرارت داده شدند. این قطعات شیشه‌ای با سرعت ۵ °C/min تا دمای تبلور گرم شدند و پس از آن، در این دما به‌مدّت زمان‌های مختلف نگه‌داری شدند و در پایان، در کوره تا دمای اتاق سرد شدند.

به‌منظور شناسایی نوع فازهای بلورین شیشه- سرامیک‌های تهیه شده، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD, Siemens D-500, Philips Xpert) با پرتو Co Kα استفاده شد.

بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی (FESEM، ساخت شرکت Hitachi مدل S-4160) انجام گرفت.

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی. اتلاف وزن نمونه‌ی شیشه‌ای با آزمون گراوی‌متری اندازه‌گیری شد. تغییر وزن نمونه با دما در دماهای بالاتر از ۷۰۰ °C چشم‌گیر بود و در دمای بالاتر از ۹۰۰ °C، به‌میزان قابل‌توجهی افزایش یافت (شکل ۱). نتایج نشان دادند که در فرایند ذوب مخلوط پودر اولیّه، اتلاف وزن در حدود ۱۱ درصد بوده است.

نقطه‌ی جوش ترکیب فلورایدی شیشه (MgF_2) در فشار محیط برابر با ۲۲۶۰ °C است، و این بالاتر از نقطه‌ی ذوب مخلوط شیشه می‌باشد. بنابراین، واکنش‌های شیمیایی که حین ذوب انجام می‌شوند می‌باید دلیل این کاهش وزن باشند. تاروتا گزارش کرده است که در شیشه‌های میکا با ترکیب $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$، [۱۶]، و $LiMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ [۱۴]، فلوئور و فلورایدهایی مانند AlF_3 در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C تشکیل می‌شوند، و چون نقطه‌ی جوش این مواد پایین است، از ترکیب شیشه با تبخیر خارج می‌شوند. در یک تحقیق دیگر، تغییر ترکیب شیمیایی در فرایند ذوب شیشه‌های اُکسی‌فلوراید بررسی شده است [17]. این گروه از پژوهش‌گران گزارش کرده‌اند که اتلاف وزن حین ذوب شدن مربوط به خروج گازهایی مانند HF و SiF_4 می‌باشد.

پیش‌بینی می‌شود که واکنش‌های زیر در مجموعه شیشه‌ی مورد مطالعه اتفاق بیافتند:

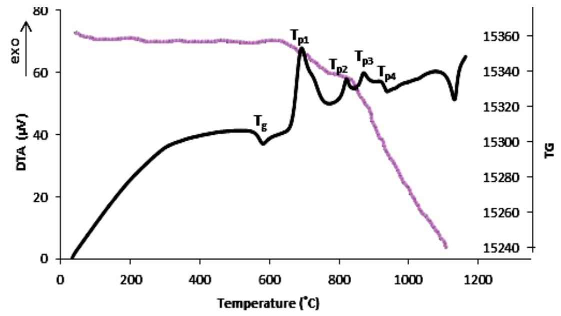
$$MgF_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2HF \uparrow \quad (۱)$$

$$2MgF_2 + SiO_2 \rightarrow 2MgO + SiF_4 \uparrow \quad (۲)$$

$$3MgF_2 + Al_2O_3 \rightarrow 3MgO + 2AlF_3 \uparrow \quad (۳)$$

نتایج تجزیه‌ی شیمیایی تَر بر روی نمونه‌ی شیشه نشان دادند که مقدار SiO_2 از ۴۸/۶ درصد وزنی در ترکیب اولیّه به ۴۴/۳ درصد وزنی در شیشه کاهش یافته است. مقادیر Al_2O_3 نیز از ۹/۱ به ۷/۷ درصد وزنی و فلوئور از ۹/۲ به ۱/۰ درصد وزنی کاهش یافته‌اند. جرم عنصرهای دیگر با در نظر گرفتن خطاهای آزمایش، تقریباً ثابت مانده است. با در نظر گرفتن جرم اتمی هر یک از آن‌ها، با محاسبه می‌توان دریافت کرد که ۷/۴ درصد از اتلاف کل وزن (حدوداً ۱۱ درصد وزنی) مربوط به خروج SiF_4 (واکنش ۲) و ۲/۳ درصد هم به‌دلیل تبخیر AlF_3 (واکنش ۳) بوده است. اتلاف وزن باقی‌مانده که حدوداً ۱/۲ درصد وزنی می‌شود، احتمالاً به خروج HF مربوط است (واکنش ۱). هنگام فرایند ذوب مواد اولیّه، ممکن است فلوئور با بخار آب موجود در محیط واکنش کرده و گاز HF تولید کند. واکنش‌های شیمیایی ۱ تا ۳ توصیف ساده‌ای از واکنش‌هایی هستند که ممکن است در مرحله‌ی ذوب رخ دهند.

آنالیز حرارتی. پس از ذوب شدن مخلوط شیشه، گرمانگاشت آن (DTA) رسم شد (شکل ۱). وجود یک پیک گرمازا در دمای ۶۵۵ °C و چند پیک دیگر در محدوده دمایی ۸۰۰–۹۰۰ °C گویای وقوع تبلور فازهای مختلف در این شیشه می‌باشند.



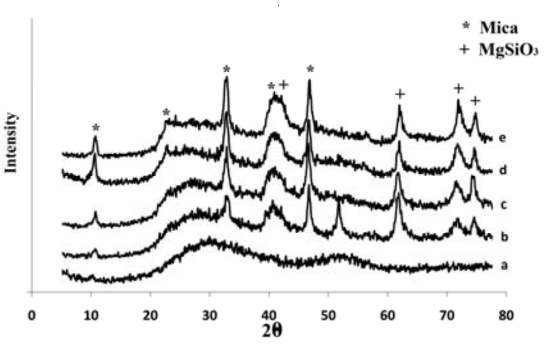
شکل ۱ گرمانگاشت DTA از نمونه‌ی شیشه‌ای سریع سرد شده (سرعت گرمایش ۱۰ °C/min)

عامل پایداری حرارتی در شیشه عبارتست از مقاومت آن در برابر زجاجی شدن (devitrification) و

تبلور. جدایش فازی و ناهمگنی در ترکیب و ساختار شیشه تبلور را افزایش و پایداری حرارتی را کاهش می‌کند. در فرایند تبلور، هر دو عامل ترمودینامیکی و کینتیکی مؤثرند. عامل‌های متفاوتی برای تعیین میزان پایداری حرارتی وجود دارند، از جمله دمای اولیّه‌ی تبلور (T_{on})، دمای بیشینه‌ی تبلور (T_p)، دمای شیشه‌ای شدن (T_g)، نقطه‌ی ذوب شیشه (T_m) و انرژی فعال‌سازی تبلور (E) [18]. مقدارهای این عامل‌ها با انجام آنالیزهای حرارتی DTA و DSC تعیین می‌شوند. ساده‌ترین عامل برای تعیین پایداری حرارتی، $\Delta T = T_{on}-T_g$ می‌باشد. هر چقدر این مقدار بیش‌تر باشد، پایداری حرارتی شیشه بهتر خواهد بود [19]. هر چقدر مقدار انرژی فعال‌سازی نیز بیش‌تر باشد، شیشه‌ی مورد نظر پایداری حرارتی بهتری دارد.

در تحقیق حاضر، مقدار ΔT با توجه به نتایج آزمون DTA برابر با ٦٨ $^\circ C$ به‌دست آمد. مقدار کم ΔT بیان‌گر آن است که پایداری حرارتی شیشه‌ی مزبور کم بوده است و بنابراین، فرایند تبلور را می‌توان کنترل کرد. جی یو، [19]، نیز پایداری حرارتی و رفتار تبلور شیشه- سرامیک‌های شفاف کالکوژنید را بررسی کرده است. او بیان می‌کند که هر چقدر میزان ΔT کم‌تر باشد، کنترل فرایند تبلور آسان‌تر خواهد بود.

عملیات حرارتی و آنالیز فازی. نتایج آنالیز فازی بر روی ترکیب شیشه‌ی تاب‌کاری شده در شکل ۲a نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که شیشه‌ی تهیه شده بی‌شکل بوده است و حین سرد کردن و تاب‌کاری، عمل تبلور در آن رخ نداده است. به‌منظور بررسی اثر زمان عملیات حرارتی بر نوع فازهای بلوری و میزان آن‌ها، نمونه‌ها در دمای پیک تبلور (٦٥٠ $^\circ C$) به‌مدّت زمان‌های مختلف عملیات حرارتی شدند. با توجه به الگوهای XRD در شکل (۲)، اولیّن فازهای بلوری که در شیشه بلورینه می‌شوند، میکا از نوع فلوئوروفلوگوپیت لیتیُم با فرمول $LiMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ (با شماره کارت استاندارد ۲۵-۱۳۸۸) و انستاتیت $MgSiO_3$ هستند.



شکل ۲. الگویXRD از شیشه (a) و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ٦٥٠ $^\circ C$ به‌مدّت زمان ۲ ساعت (b)، ٤ ساعت (c)، ٦ ساعت (d) و ۱۵ ساعت (e)

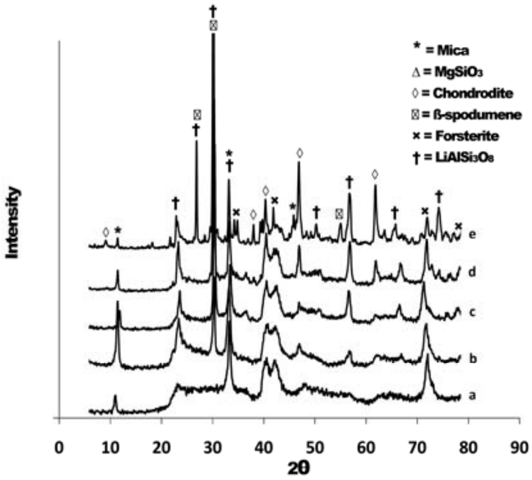
همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، مقدار فاز میکا با افزایش زمان افزایش می‌یابد و پس از ۱۵ ساعت به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد.

با توجه به دمای مربوط به پیک‌های گرمازا در گرمانگاشت DTA، نمونه‌های شیشه در دماهای مختلف به‌مدّت زمان یک‌ساعت عملیات حرارتی شدند. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، میزان فاز میکا با افزایش دما افزایش یافته است و در دمای ۷۵۰ $^\circ C$ به‌مقدار بیشینه‌ی خود رسیده است. افزایش بیش‌تر دما موجب تجزیه‌ی شیمیایی میکا و کاهش شدت پیک‌های آن شده است. از دمای ۷۵۰ $^\circ C$ به بعد، فازهای دیگری مانند سیلیکات لیتیم- آلومینیم شروع به تبلور می‌کنند.

حضور فلوئور در شیشه جدایش فازی را تشدید می‌کند، و جدایش فازی اغلب منجر به کاهش سد انرژی لازم برای تبلور می‌شود [20]. افزون بر این، فلوئور و لیتیم با کاهش گران‌روی و تأثیر بر عامل کینتیکی فرایند تبلور، باعث ترغیب وقوع فرایند تبلور می‌شوند [21,22]. مطابق با مطالبی که در منابع گزارش شده‌اند، ترکیب‌های میکا در محدوده دمای ۸۰۰ $^\circ C$–

۷۵۰ شروع به شکل‌گیری می‌کنند. بنابراین، در مجموعه‌ی حاضر که شامل درصد بالایی از فلوئور و لیتیم می‌باشد، دمای تبلور کاهش می‌یابد و فازهای بلورین (به‌ویژه میکا) در دماهای پایین‌تر متبلور می‌شوند.

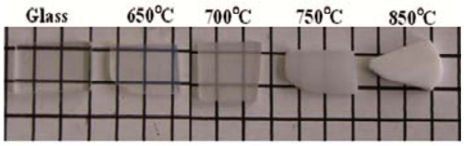
در دمای ۸۰۰ °C، انستاتیت ناپدید و فورستریت Mg_2SiO_4 ظاهر می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، حین ذوب شدن و تبلور شیشه، امکان خروج فلوئور وجود دارد. گروهی از محقّقان گزارش کرده‌اند که کمبود فلوئور سبب تجزیه‌ی ترکیب‌های فلوئورمیکا به فورستریت و نوربرگیت $Mg_2SiO_4.MgF_2$ می‌شود [22]. از نقطه نظر انرژی آزاد و پایداری، فاز انستاتیت در دماهای بالا به فاز فورستریت تبدیل می‌شود [23,24]. در این پژوهش، افزون بر دلیل‌های ارائه شده، یون‌های حاصل از تجزیه‌ی میکا نیز احتمالاً شرایط تبدیل انستاتیت به فورستریت را فراهم کرده‌اند.



شکل ۳. تغییرات فازی در نمونه‌های حرارت داده شده در دماهای ۷۰۰ °C (a)، ۷۵۰ °C (b)، ۸۰۰ °C (c)، ۸۵۰ °C (d) و ۹۰۰ °C (e)، به‌مدّت زمان یک‌ساعت

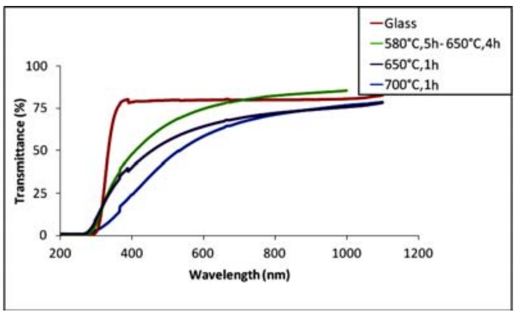
در دماهای بالا تا ۹۰۰ °C، ترکیب‌های دیگری مانند ß- اسپودومن $LiAlSi_2O_6$ و کوندرودیت $Mg4(SiO4)_2.MgF_2$ متبلور می‌شوند. هنگامی که بلورهای میکا در زمینه رسوب می‌کنند، مقدار ترکیب‌هایی مانند MgO و MgF_2 در شیشه کاهش می‌یابد. در نتیجه، ترکیب شیشه شبیه به فازهای دیگر مانند ترکیب‌های سیلیکات لیتیم- آلومینیم خواهد شد و به‌این ترتیب، احتمال متبلور شدن فازهایی با این ترکیب شیمیایی افزایش می‌یابد.

اگرچه مقدار بلورهای میکا با افزایش دما تا ۷۵۰ °C زیاد می‌شود، امّا شفّافیّت شیشه- سرامیک‌های حاصل کاهش می‌یابد (شکل ٤).



شکل ٤. تغییر میزان شفّافیّت نمونه‌ها با دما

میزان شفّافیّت شیشه- سرامیک به درجه‌ی بلورینگی و اندازه‌ی بلورهای بستگی دارد. نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای بالاتر، نسبتاً دارای بلورهای بزرگ‌تر و درصد بلورینگی بالاتری هستند و در نتیجه، میزان عبور نور کم‌تری خواهند داشت. نمودارهای عبور نور برای نمونه‌های شیشه و شیشه- سرامیک در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵. نمودارهای عبور نور برای نمونه‌های شیشه و شیشه- سرامیک

در فرایند ساخت شیشه- سرامیک‌های شفّاف، اندازه‌ی بلورها باید کوچک‌تر از طول موج نور برخوردی باشد تا به‌این ترتیب، میزان پخش نور ناچیز باشد. از سوی دیگر، درصد حجمی فاز بلورین می‌باید

تا حد ممکن زیاد باشد تا خواص مورد نظر در قطعه به‌وجود آیند. بنابراین، اندازه‌ی بلورها و درصد حجمی فاز متبلور شده عامل‌های مهمی هستند که باید برای دست‌یابی به خواص بهینه در نظر گرفته شوند.

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، مقدار فاز میکا با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی افزایش می‌یابد و در دمای $^{\circ}C$ ۷۵۰ به بیشینه‌ی خود می‌رسد. امّا، میزان عبور نور در شیشه- سرامیک‌ها نیز مهم است. این عامل با افزایش دما کاهش می‌یابد.

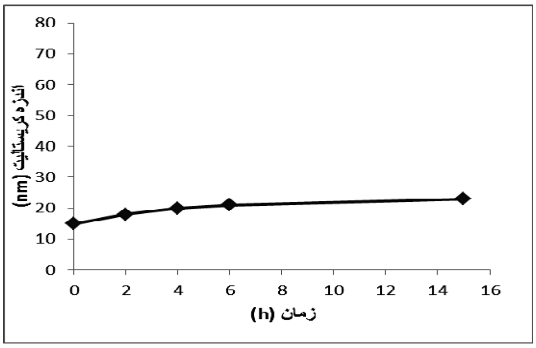
با استفاده از نتایج XRD و معادله‌ی شِرِر (رابطه‌ی ۱)، اندازه‌ی بلورهای میکا در نمونه‌ها محاسبه شد [۲۵].

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (٤)$$

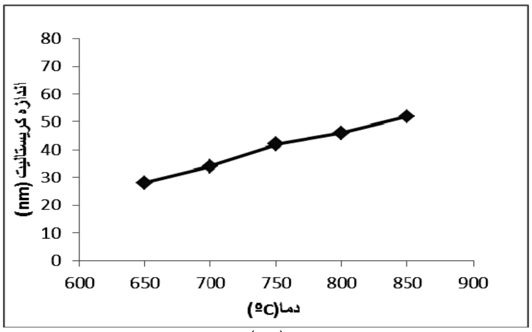
در رابطه‌ی ۱، λ طول موج اشعه‌ی ایکس (۱/۷۸۸ $^{\circ}A$)، k ضریب ثابت (برابر با ۰/۹)، θ زاویه‌ی پراش و β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه می‌باشد.

ارتباط بین اندازه‌ی بلورهای میکا و دما و زمان عملیات حرارتی در شکل (٦) به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که در نمودارها دیده می‌شود، با افزایش زمان و دمای عملیات حرارتی، اندازه‌ی بلورها افزایش می‌یابد، امّا افزایش اندازه‌ی بلورها با دما سریع‌تر رخ داده است.

مطالعات میکروسکُپی. در شکل (۷)، تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به شیشه‌ی سریع سرد شده مشاهده می‌شود. جدایش فاز قطره مانند به‌بعد ٤٠ تا ۵۰ نانومتر در این تصویر دیده می‌شود. به‌نظر می‌رسد که شیشه حین سرد شدن جدایش فازی از نوع دوتایی (جوانه‌زنی و رشد) را داشته باشد.

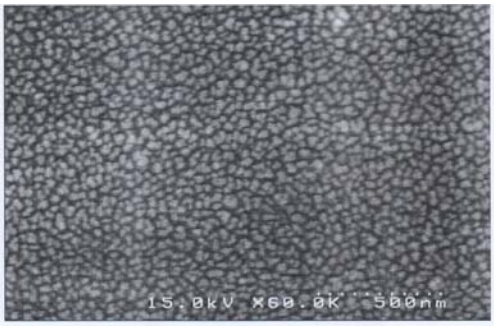


(الف)



(ب)

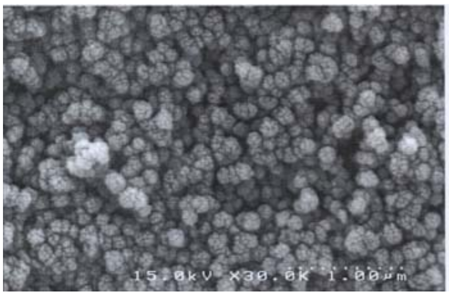
شکل٦. تغییرات اندازه‌ی بلور میکا با زمان (الف) (در دمای $^{\circ}C$ ٦۵۰) و دما (ب)



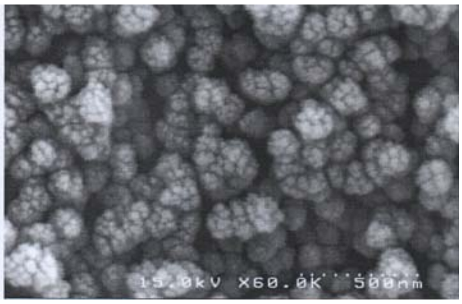
شکل ۷. تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی از شیشه‌ی سریع سرد شده

در سال‌های اخیر مشخص شده است که در بیش‌تر موارد پیش از عمل جوانه‌زنی جدایش فازی رخ می‌دهد. در این شرایط، یکی از فازهای حاصل می‌تواند استعداد بیش‌تری برای تبلور از خود نشان دهد (جوانه‌زنی در درون آن بهتر و سریع‌تر انجام می‌شود). در مجموعه‌های فلوگوپیت که شامل مقدار زیادی فلوئور می‌باشند، فاز اصلی شیشه بعد از سرمایش به‌شدّت به دو فاز مایع جدایش می‌یابد. فلوئور در اثر جایگزین شدن به جای اکسیژن می‌تواند باعث افزایش سرعت جدایش فازی در شیشه شود، زیرا در نتیجه‌ی

جای‌گزینی آنیون F^- به‌جای O^{2-}، شبکه‌ی شیشه شکسته شده و گران‌روی آن کاهش می‌یابد. در حالت، یون‌های Mg^{2+} نیز نقش مهمی دارند و عدد همسایگی آن‌ها در طول جدایش فازی از ٤ به ٦ افزایش می‌یابد [26]. شکل (٨)، تصویر میکروسکُپ الکترونی از شیشه- سرامیک عملیات حرارتی شده در دمای ٦٥٠ °C به‌مدّت زمان ١٥ ساعت را نشان می‌دهد.



(الف)



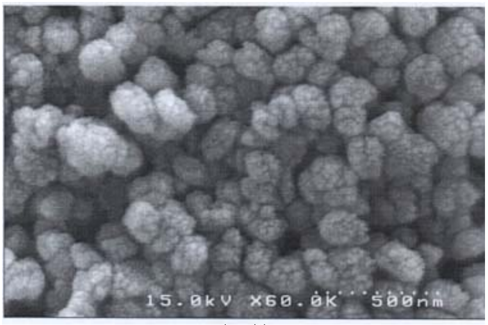
(ب)

شکل ٨. تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از شیشه‌ی متبلور شده در دمای ٦٥٠ °C به‌مدّت زمان ١٥ ساعت در دو بزرگ‌نمایی مختلف

همان‌طور که در شکل (٨) مشاهده می‌شود، ریزساختار نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در ٦٥٠ °C به‌مدّت زمان ١٥ ساعت از توده‌هایی به‌هم چسبیده به‌اندازه‌ی ٥٠ تا ٢٠٠ نانومتر تشکیل شده است که به‌طور یکنواختی در زمینه‌ی شیشه رسوب کرده‌اند. این توده‌ها از تعداد زیادی ذرّه‌ی ریزتر به‌ابعاد کم‌تر از ٣٠ نانومتر تشکیل شده‌اند. مطابق با معادله‌ی شِرِر، اندازه‌ی بلورهای میکا ٢٣ نانومتر است. بنابراین، می‌توان گفت که این ذرّه‌های ریزتر همان بلورهای میکا هستند. این توده‌ها کروی هستند، امّا از روی تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی نمی‌توان شکل آن‌ها را دقیقاً مشخص کرد.

افزایش بیش‌تر دما افزون بر نوع فازهای بلوری، بر ریزساختار نمونه‌های شیشه- سرامیک نیز تأثیر می‌گذارد. ریزساختار این شیشه- سرامیک‌ها در شکل (٩) نشان داده شده است. از دمای ٧٠٠ °C به بالا، شفّافیّت نمونه‌ها به‌میزان چشم‌گیری کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده را می‌توان افزایش بیش از حد اندازه‌ی بلورها و نیز، درصد حجمی فاز بلورین دانست.

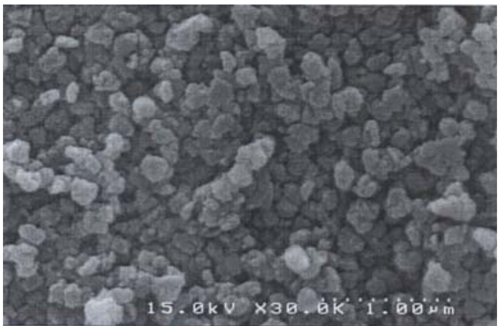
فازهای بلورین در دمای ٩٠٠ °C به‌اندازه‌ی کافی رشد می‌کنند، به‌گونه‌ای که بلورهای تیغه‌ای شکل میکا در ریزساختار شکل (٩- د)، کاملاً مشخّص می‌باشند.



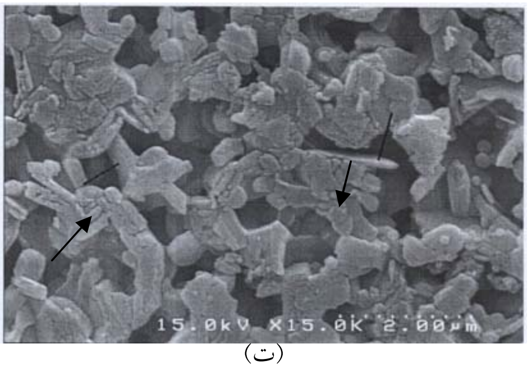
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۹. تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از شیشه‌ی متبلور شده در دمای $^{\circ}C$ ۷۰۰ (الف)، $^{\circ}C$ ۷۵۰ (ب)، $^{\circ}C$ ۸۰۰ (پ) و $^{\circ}C$ ۹۰۰ (ت) به‌مدّت زمان یک‌ساعت

نتیجه‌گیری

از تحقیق انجام شده نتایج زیر به‌دست آمده‌اند:

۱- شیشه- سرامیک نانوبلور و شفّاف میکای لیتیُمی را می‌توان از شیشه‌هایی با ترکیب ۹٤/۹ درصد وزنی $Li_{1.5}Mg_3AlSi_{4.5}O_{13.25}F_2$ به‌همراه ۵/۱ درصد وزنی MgF_2 تهیه کرد. حضور فلوراید منیزیم در ترکیب میکا، سبب تشدید جدایش فازی در شیشه‌ی پایه و تشکیل مقدار زیادی فاز میکا به‌اندازه‌ی کم‌تر از ۳۰ نانومتر در زمینه‌ی شیشه می‌شود.

۲- در فرایند ساخت شیشه- سرامیک‌های شفّاف، اندازه‌ی بلورها و مقدار فاز بلورین عامل‌های مهمی هستند که در انتخاب شرایط بهینه می‌باید در نظر گرفته شوند. بر اساس نتایج به‌دست آمده، دمای $^{\circ}C$ ٦۵۰ و زمان ۱۵ ساعت به‌عنوان بهترین شرایط برای تبلور انتخاب شدند.

۳ - با افزایش دما و زمان تبلور، درصد حجمی بلورها و اندازه‌ی آن‌ها افزایش می‌یابند و در دمای$^{\circ}C$ ۷۵۰، به‌میزان بیشینه‌ی خود می‌رسند. امّا در مقابل، شفّافیّت نمونه‌ها کم می‌شود و در این شرایط، تأثیر دما شدیدتر از زمان است.

مراجع

1. Beall G., Pinckney L., "Nanophase glass-ceramics", American Ceramic Society, Vol. 82[1] pp. 5-16, (1999).
2. Shinozaki K., Honma T., Komatsu T., "Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals," Materials. Research Bulletin Vol. 46, pp. 922-928, (2011).
3. McMillan P. W., "Glass-Ceramics", Academic Press, London, pp. 222-230, (1979).
4. Petzoldt J., Pannhorst W., "Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical application.",Non-Crystalline Solids, Vol. 129, pp. 191, (1991).
5. Suzuki T., Arai Y., "Quantume efficiencies of near infrared emission from Ni2+-doped glass-ceramics." Luminescent, Vol. 128, pp. 603-609, (2008).
6. Pinckney L., Beall G., "Nanocrystalline non-alkali glass-ceramics." Non-Crystalline Solids, Vol. 219, pp. 219, (1997).
7. Alekseeva I., Dymshits O., Tsenter M., "Optical application of glass-ceramics." Non-Crystalline Solids, Vol. 356, pp. 3042-3058, (2010).
8. F. Borrelli and M. Layton, "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 6, pp. 197-212, (1971).
9. A. Tarafder and K. Annapurna, Structure, "dielectric and optical properties of Nd3+-doped LiTaO3 transparent ferroelectric glass-ceramic nanocomposites." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.

489, pp. 281-288, (2010).

10. Gancalves M.,"Rare earth-doped transparent glass-ceramics." C.R. Chimie, Vol. 5, pp. 845-854, (2002).
11. Taruta S., Sakata M., Yamaguchi T., "Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics ," *Ceramics International*, Vol. 4, pp. 75-79, (2008).
12. Taruta S., Ichinose T., "Preparation of transparent lithium-mica glass-ceramics," Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 5556-5563, (2006).
13. Taruta S., Suzuki M., Yamakami T., "Preparation and ionic conductivity of transparent glass–ceramics containing a large quantity of lithium–mica", Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 848-855, (2008).
14. Taruta S., Matsuki M., Nishikiori H., "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass–ceramics". Ceramics International, Vol. 36, pp. 1303-1309, (2010).
15. Taruta S., Iwasaki Y., "Microstructure and luminescent properties of Ce-doped transparent mica glass-ceramics." *Material Science and Engineering B*, in Press.
16. Taruta S., Hayashi T., Kitajima K., "Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering," European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 3149-3154, (2004).
17. Gugov I., Muller M., Russel C., "Transparent oxyfluoride glass ceramics co-doped with Er3+ and Yb3+ - crystallization and upconversion spectroscopy." Solid State Chemistry, Vol. 184, pp. 1001-1007, (2011).
18. Nascimento M.L.F., "Can glass stability parameters infer glass forming ability?" Non- Crystalline Solids, Vol. 351, pp. 3296-3308, (2005).
19. Gu S., "Second-harmonic generation in transparent surfaced crystallized GeS2-GaS3-CdS chalcogenide glasses." Optics Communications, Vol. 281, pp. 2651-2655, (2008).
20. Radonjic Lj., Nikolic Lj., "The effect of fluorine source and concentration on the of machinable glass-ceramics," *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 7, pp. 11-16, (1991).
21. Kodaira K., "Preparation and characterization of fluorphlogopite–fluormuscovite mica glass-ceramics," *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, pp. 1427-1432, (1984).
22. Denry I.L., Lejus A.M., Thery J., Masse M., "Preparation and characterization of a new lithium-containing glass-ceramics." *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, pp.1615-1627, (2000).
23. L.M. Echeverria, "Enstatite ceramics: a multicomponent system via sol-gel." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 147&148, pp. 559-564, (1992).
24. G.H. Beall, "Chain silicate glass-ceramics." *Journal of Non- Crystalline Solids*, Vol. 129, pp. 163-173, (1991).
25. B.J. Chen, L. Lin, X.J. Li, E.Y.B. Pun, H. Lin, "Optical properties of Eu3+ in transparent Y-Ti-O nanocrystallized sol-gel film," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485, pp. L5-L8, (2009).
26. Z. Strnad, "Glass-Ceramics Materials" Elsevier Science Publishing Company, New York, U.S.A. (1986) P. 72-73.